

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-293452

(43) 公開日 平成11年(1999)10月26日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 2 3 C 14/30  
14/08  
28/00  
F 0 1 D 5/28  
25/00

C 2 3 C 14/30  
14/08  
28/00  
F 0 1 D 5/28  
25/00

Z  
F  
B  
L

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-96219

(22) 出願日 平成10年(1998)4月8日

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 重 隆司

兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目1番1号

三菱重工業株式会社高砂研究所内

(72) 発明者 妻鹿 雅彦

兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目1番1号

三菱重工業株式会社高砂研究所内

(72) 発明者 毛利 純雄

兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目1番1号

三菱重工業株式会社高砂研究所内

(74) 代理人 弁理士 萩原 亮一 (外2名)

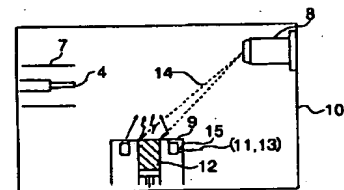
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 遮熱コーティング方法

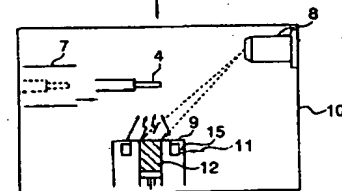
(57) 【要約】

【課題】 電子ビーム物理蒸着法 (EB-PVD法) によるセラミック遮熱コーティング膜を形成させる方法において、アンダーコート層表面とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層との界面での剥離を抑制することができ、熱サイクル性に優れ、寿命の向上したコーティング膜が得られる遮熱コーティング方法を提供すること。

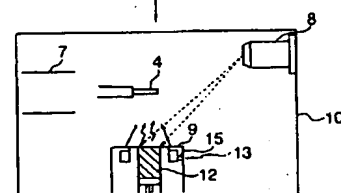
【解決手段】 基材上に低圧溶射法によりMCoAlY合金層 (M: CoNi、NiCo、Ni、Co又はFe) からなるアンダーコート層を形成させた後、EB-PVD法による遮熱コーティング膜の形成を初期段階は真空中又は非酸化性雰囲気中で行い、アンダーコート層表面がセラミックス層で被覆された後は酸素雰囲気中で行うことを特徴とする基材表面への遮熱コーティング方法。



(a) 予備加熱中



(b) 成膜初期



(c) 本成膜

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アンダーコート層となるMCrAlY合金(M:CoNi、NiCo、Ni、Co又はFe)を被覆した基材の表面に電子ビーム物理蒸着法によりセラミックスの遮熱コーティング膜を形成させる方法において、基材上に低圧溶射法により前記MCrAlY合金層を形成させた後、電子ビーム物理蒸着法による遮熱コーティング膜の形成を初期段階は真空中又は非酸化性雰囲気中で行い、アンダーコート層表面がセラミックス層で被覆された後は酸素雰囲気中で行うことを特徴とする基材表面への遮熱コーティング方法。

【請求項2】 前記セラミックスがY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>安定化ZrO<sub>2</sub>であることを特徴とする請求項1に記載の基材表面への遮熱コーティング方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はガスタービン、ロケットエンジン等の高温ガス環境で使用される部材に適用される遮熱コーティング方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、ガスタービン、ロケットエンジン等の高温ガス環境で使用される部材への遮熱コーティングとしては、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>安定化ZrO<sub>2</sub>（以下、YSZと略称する）、MgO、安定化ZrO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>安定化ZrO<sub>2</sub>などの熱伝導率が小さく、高温で安定なセラミック材料を溶射法によってコーティングする方法が多く用いられてきた。しかし、YSZ等のセラミックスの熱膨張率はIN738LC（米国INCO社商品名）などの母材又は母材に強固に固着し、密着性に優れた耐高温酸化、耐高温腐食コーティング層を形成する目的でYSZ等のセラミックスと母材との中間に施行される例えばMCrAlY（M:CoNi、NiCo、Ni、Co又はFe）などのようなアンダーコート材のそれに比べて小さく、部材の加熱や冷却時に発生する熱膨張率の差に起因する熱応力によって、セラミックスがダメージを受け、最悪の場合には、使用中に剥離に至る場合もあった。

【0003】 このような熱膨張率の差による問題に対処するため、図4に示すような、熱サイクル性に優れた電子ビーム物理蒸着法（Electron Beam Physical Vapor Deposition: EB-PVD法）で施行されたセラミック柱状晶1の膜が提案されている。このような膜においてはセラミック柱状晶1の各々が、基材4の表面に形成されたMCrAlYなどのアンダーコート層3にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層2を介して強固に固着しているが、隣接するセラミック柱状晶1どうしの結合力が小さいので、セラミック柱状晶1がアンダーコート層3の伸び縮みに対応できるので、前記のような熱応力発生が小さく、熱サイクル性に優れているとされている。このような遮熱コーティング膜は基材4上に先ずEB-PVD法によりMCrAl

Yのアンダーコート層3を形成させ、水素熱処理又は酸化処理を施してAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層2を形成させ、そのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層2の上にセラミック柱状晶1を形成させることによって作製されている。ここでAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層2はセラミック柱状晶1のアンダーコート層3への密着性をよくするために形成されるものである。

【0004】 遮熱コーティングに通常使用されるYSZのような酸化物セラミックスのEB-PVD法によるコーティングは、通常、酸素欠損を防ぐため酸素雰囲気下で行われる。コーティングを酸素雰囲気下で行うことは、同時にアンダーコートのMCrAlYを酸化させることになり、成分中最も酸化しやすいAlが表面に拡散して酸化し、結果的にアンダーコートとセラミック（YSZ等）層との間のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層の厚みを増加させることとなる。また、成膜前の予備加熱時にもAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層の厚みが増加する可能性がある。このように、従来のEB-PVD法によるコーティング層ではアンダーコート層3であるMCrAlY表面上にある厚さ2μm程度のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層2を介してセラミック柱状晶1が形成されているので、このAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層2が使用中の高温酸化雰囲気により増加し、図5に示すようにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層2とアンダーコート層（MCrAlY層）3の界面に剥離発生箇所6が生じて剥離することが報告されており、EB-PVD法セラミック柱状晶1による遮熱コーティング膜においては、このAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層2とアンダーコート層（MCrAlY層）3の界面における剥離が弱点となっている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は前記従来技術の実情に鑑み、EB-PVD法によるセラミック遮熱コーティング膜を形成させる方法において、アンダーコート層表面とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層との界面での剥離を抑制することができ、熱サイクル性に優れ、寿命の向上したコーティング膜が得られる遮熱コーティング方法を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは前記課題を解決すべく種々検討の結果、従来はセラミック柱状晶の密着性をよくするためにはある程度の厚みが必要とされていたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層は、使用中の内部応力による破壊を防ぐためには薄い方が（できれば無い方が）よいことを見出し、本発明を完成した。本発明はアンダーコート層となるMCrAlY合金（M:CoNi、NiCo、Ni、Co又はFe）を被覆した基材の表面に電子ビーム物理蒸着法（EB-PVD法）によりセラミックスの遮熱コーティング膜を形成させる方法において、基材上に低圧溶射法により前記MCrAlY合金層を形成させた後、EB-PVD法による遮熱コーティング膜の形成を、初期段階は真空中又は非酸化性雰囲気中で行い、アンダーコート層表面がセラミックス層で被覆された後は

酸素雰囲気中で行うことを特徴とする基材表面への遮熱コーティング方法である。本発明の好ましい態様として、前記セラミックス層としてYSZ層を形成させる基材表面への遮熱コーティング方法がある。

【0007】本発明の方法においては先ずガスタービン、ロケットエンジン等の高温ガス環境で使用されるIN738LCなどの基材表面にアンダーコート層としてMCrAlY合金(M:CoNi、NiCo、Ni、Co又はFe)の被覆層を低圧溶射法(例えば40~50 Torr、500~800℃)などの方法によって形成させる。アンダーコート層の厚みは0.1~0.2mm程度の範囲とする。厚みが薄すぎると効果が小さく、また、厚すぎると形成されるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層が厚くなりやすく、アンダーコート層とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層との間で剥離しやすくなる。アンダーコート層形成後、必要によりアンダーコート層の密着性をよくするため真空熱処理を行ってもよい。なお、代表的な基材材料であるIN738LCの標準組成は表1のとおりである。

【0008】

【表1】

表1 IN738LC 化学組成

C	Ni	Cr	Mo	Ti	Al
0.11	Bal.	15.9	1.70	3.44	3.44
Co	W	Ta	Zr	B	
8.25	2.61	1.73	0.04	0.009	

【0009】次にアンダーコート層を形成させた基材を $10^{-4}$ Torr台以下の真空雰囲気下又は $10^{-3}$ Torr台以下の低圧状態のAr、H<sub>2</sub>などの非酸化性雰囲気下で800~1000℃程度に予備加熱する。この予備加熱した基材表面にEB-PVD法によりYSZ、MgO、安定化ZrO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>、安定化ZrO<sub>2</sub>などのセラミックスからなる遮熱コーティング膜を形成させる。なお、セラミックスとしてはYSZが性能もよく最も一般的である。遮熱コーティング膜形成の初期段階はアンダーコート層とセラミックス層との間にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層が形成されるのを抑制するため、 $10^{-4}$ Torr台以下の真空雰囲気下又は $10^{-3}$ Torr台以下の低圧状態のAr、H<sub>2</sub>などの非酸化性雰囲気下で行うようにする。

【0010】前記真空雰囲気下又は非酸化性雰囲気下での成膜により、アンダーコート層の表面がセラミックスで被覆され、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の生成の恐れが小さくなった時点で酸素を供給し、以降は $8 \times 10^{-3}$ Torr以下の低圧状態の酸素雰囲気下で成膜を行うようにする。このようにしてアンダーコート層の表面に厚さ25~260μmのセラミックスからなる遮熱コーティング膜を形成させる。遮熱コーティング膜の厚みが25μm未満ではセラミックスによる熱障壁性が十分ではなく、また、26

0μmを超えるとセラミックス層の密着性が低下するので好ましくない。

【0011】EB-PVD法による成膜時の雰囲気の前記のように制御することにより、アンダーコート層とYSZなどのセラミックス層との界面におけるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の生成を抑制することができ、また、成膜方法がEB-PVD法であるため、得られるYSZなどのセラミックス層は柱状晶となるのでYSZなどのセラミックスと母材との熱膨張率の差による熱応力の発生も抑制されるので、熱サイクル性にすぐれ、寿命の向上した遮熱コーティング膜を得ることができる。

【0012】

【実施例】以下実施例により本発明の方法をさらに具体的に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。本発明の方法によりアンダーコート層と遮熱コーティング膜との界面でのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層の形成を抑制して遮熱コーティング膜の成膜を実施し、従来法による遮熱コーティング膜との性能比較を行った。

【0013】本実施例において用いた装置の概要を図1に示す。図1の(a)、(b)及び(c)はそれぞれ予備加熱中、成膜初期(非酸化性雰囲気下での成膜)及び本成膜(酸素雰囲気下での成膜)の状態を示す図である。図1において4は基材(試験片)、7は予備加熱炉、8は電子ビーム14を発生させる高電圧型EBガン、9は水冷中空のるつぼ、10は真空槽、15はAr等の非酸化性ガス11を導入するガス導入口、12はYSZの供給源となるYSZ棒をそれぞれ示す。この例ではガス導入口15は一つで、源流側でバルブ(図示せず)を切り換えることにより非酸化性ガス11又は酸素13を導入するようにしているが、それぞれ別々の導入口を設けてもよい。図2に図1のるつぼ9の詳細図を示す。図2中の16は冷却水20を供給する冷却水導入口である。成膜操作の概要は次のとおりである。先ず図1(a)に示すように試験片(基材)4を、真空槽10内の $10^{-4}$ Torr以下の真空雰囲気中で、予備加熱炉7により800~1000℃程度に加熱、保持して予熱した後、図1(b)に示すように水冷中空のるつぼ9直上に搬送し、成膜した。

【0014】使用した試験片4は、図3に示す形状、寸法のものでIN738LCの基材19上のコート面20へ、CoNiCrAlY合金を低圧溶射して厚さ0.1mmのアンダーコート層18を形成し、1120℃で2時間真空熱処理後、表面をRa=3程度に研磨したものをを用いた。

【0015】遮熱コーティング用のセラミックスとしては7%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、部分安定化ZrO<sub>2</sub>(YSZ)を用い、このYSZ棒(棒状インゴット)12を高電圧型EBガン8からの電子ビーム14で溶融させ、蒸気化したYSZを回転する試験片(基材)4に蒸着させ、成膜する。成膜初期においては図1(b)に示すように基材19表

面のアンダーコート層18と遮熱コーティング膜との界面への $Al_2O_3$ の生成を抑制するためガス導入口15から非酸化性ガス(Arガス)11を導入し、 $10^{-4}$ Torrの圧力、非酸化性雰囲気下で成膜した。

【0016】1分間の成膜によりアンダーコート層18の表面がYSZで被覆され(YSZ層の厚み約 $0.5\mu m$ )、 $Al_2O_3$ の生成の恐れが小さくなった時点で図1(c)に示すようにガス導入口15から酸素ガス13を導入し、 $8 \times 10^{-3}$ Torrの圧力、酸素雰囲気下で成膜を続行し、厚さ約 $250\mu m$ の遮熱コーティング膜を形成させた。この例におけるアンダーコート層18と遮熱コーティング膜との界面に生成した $Al_2O_3$ 層の厚みは $0.2\mu m$ であった。

【0017】従来法を模擬した比較例として予めアンダーコート層18の表面に $Al_2O_3$ 層を形成させた試験片を使用し、成膜初期から $8 \times 10^{-3}$ Torrの圧力、酸素雰囲気下でYSZの成膜を行い、アンダーコート層18と遮熱コーティング膜との界面に厚さ $2\mu m$ の $Al_2O_3$ 層を有する厚さ約 $250\mu m$ の遮熱コーティング

膜を形成させた。表2に成膜条件と得られた遮熱コーティング膜の性状を示す。表2中の(a)は従来法を模擬した比較例、(b)が本発明の手法による実施例である。

【0018】本発明の効果を確認するために、前記

(a)及び(b)の遮熱コーティング膜を形成させた試験片について $1000^\circ C$ で $1000$ 時間の大気中酸化試験を行った結果を表3に示す。表3から、従来の方法では $1000^\circ C$ で $1000$ 時間の加熱により $Al_2O_3$ 層の増加が生じ、従来から弱いとされていた $Al_2O_3$ /MCrAlY界面において $1000$ 時間未滿で剥離してしまった。これに対して、本発明の方法の場合、 $Al_2O_3$ 層の増加は認められるものの、初期の $Al_2O_3$ 層が薄い分、形成厚さが少なく、 $1000$ 時間段階でも剥離するに至っておらず、長寿命化が達成されていることがわかる。

【0019】

【表2】

試料番号	成膜前 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> コート	EB出力 (kW)	予熱温度 (°C)	基板-る つば間距 離(mm)	雰囲気圧	YSZ 膜厚 (μm)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 層 厚さ (μm)
(a) 従来法	有	18	800	100	①, ②, ③ O <sub>2</sub> 雰囲気下, 8×10 <sup>-3</sup> Torr	約250	2
(b) 本発明法	無				①, ② Ar 雰囲気下, 1×10 <sup>-4</sup> Torr ③ O <sub>2</sub> 雰囲気下, 8×10 <sup>-3</sup> Torr		0.2
注) ①: 予備加熱 ②: 成膜初期1分間 ③: その後の成膜							

表2

【0020】

【表3】

表3

試料番号	試験前 $Al_2O_3$ 層厚さ ( $\mu m$ )	試験後 $Al_2O_3$ 層厚さ ( $\mu m$ )	剥離の有無
(a) 従来法	2	6~8	850h で剥離
(b) 本発明法	0.2	3~6	1000h で剥離無

【0021】

【発明の効果】本発明の方法によれば、EB-PVD法による遮熱コーティング膜の形成においてMCrAlY合金からなるアンダーコート層と遮熱コーティング膜との界面に形成される $Al_2O_3$ 層の厚みを薄くすることができ、遮熱コーティングの長寿命化が可能であり、特に、高温保持時間の長い、産業用ガスタービン等の部材に適用する場合に効果的である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例において用いた装置の概要を示す説明図。

【図2】図1の装置におけるるつば9の詳細図。

【図3】実施例において使用した試験片の性状を示す説

明図。

【図4】EB-PVD法による遮熱コーティング膜の状態を示す説明図。

【図5】EB-PVD法による遮熱コーティング膜における剥離発生状況を示す説明図。

【符号の説明】

- 1 セラミック柱状晶 2  $Al_2O_3$  層 3 アンダーコート層  
4 基材 6 剥離発生箇所 7 予備加熱炉  
8 高圧型EBガン 9 るつば 10 真空槽  
11 非酸化性ガス 12 YSZ棒 13 酸素  
14 電子ビーム  
15 ガス導入口 16 冷却水導入口 17 コ

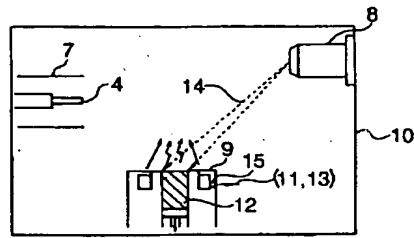
ート面

18 アンダーコート層

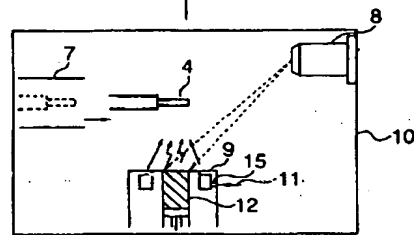
19 基材

20 冷却水

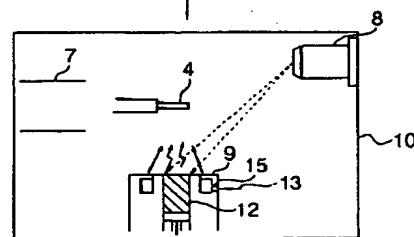
【図 1】



(a) 予備加熱中

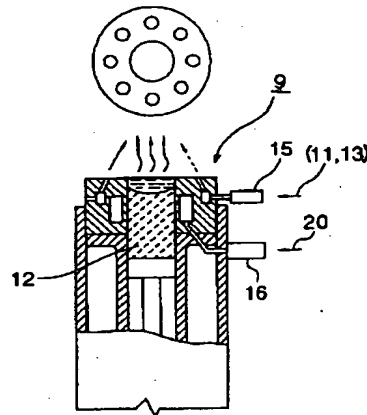


(b) 成膜初期

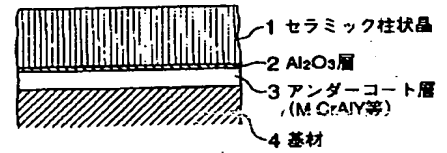


(c) 本成膜

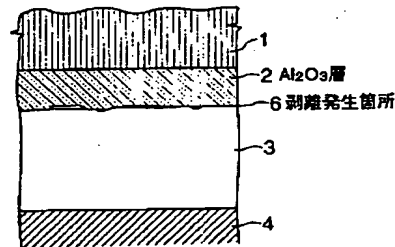
【図 2】



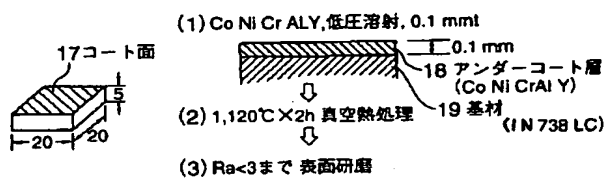
【図 4】



【図 5】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 名山 理介

兵庫県高砂市荒井町新浜 2 丁目 1 番 1 号

三菱重工業株式会社高砂研究所内